

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-101151

(43)Date of publication of application : 07.04.2000

(51)Int.Cl.

H01L 35/26
H01L 21/20
H01L 21/265
H01L 21/268
H01L 35/14
H01L 35/16
H01L 35/34

(21)Application number : 10-269450

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 24.09.1998

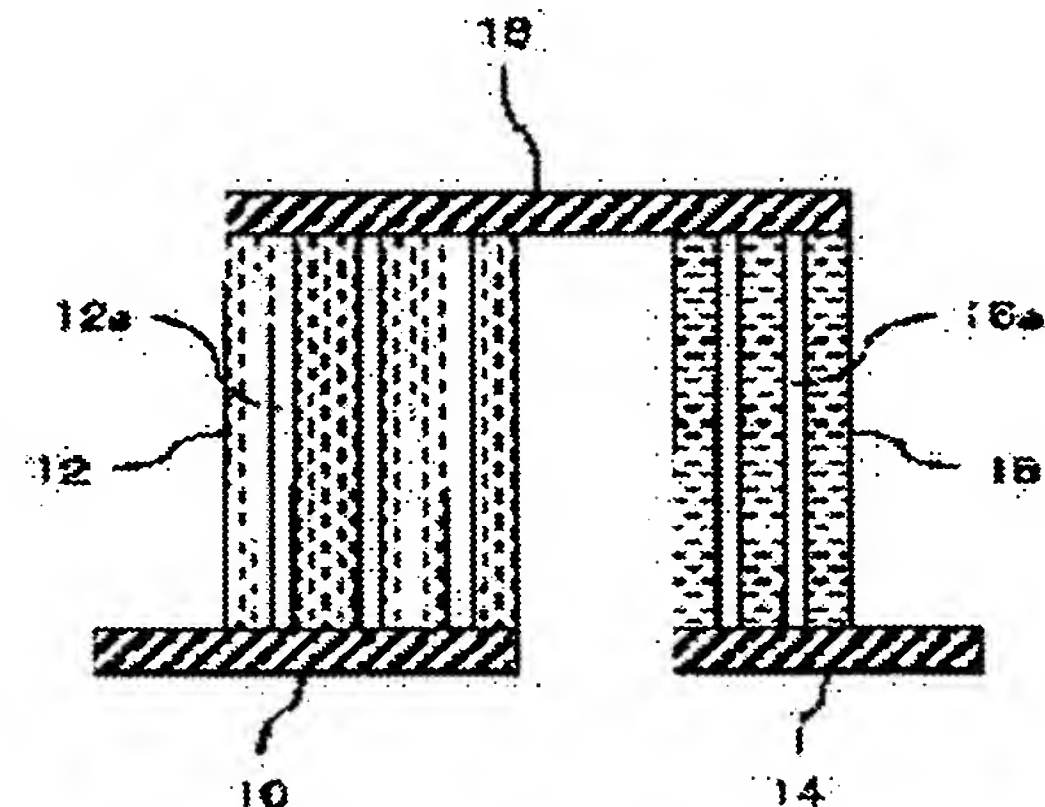
(72)Inventor : NAKAHARA YASUO

(54) SEMICONDUCTOR ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a semiconductor element which can be manufactured comparatively easily and has good element performance.

SOLUTION: Regions 12a, 16a are formed like thin lines at a p-type semiconductor 12 and an n-type semiconductor 16. The regions 12a, 16a have improved conductivity by irradiating the particle beam or electromagnetic beam and function as a quantum thin line. Consequently, this improves the performance of the element. The crystallinity or the impurity activation ratio of the regions 12a, 16a may be given gradient. In particular, it is suited to a thermoelectric element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-101151

(P2000-101151A)

(43)公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト(参考)

H 0 1 L 35/26
21/20
21/265
21/268
35/14

H 0 1 L 35/26
21/20
21/268
35/14
35/16

5 F 0 5 2

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-269450

(22)出願日

平成10年9月24日(1998.9.24)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 中原 康雄

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

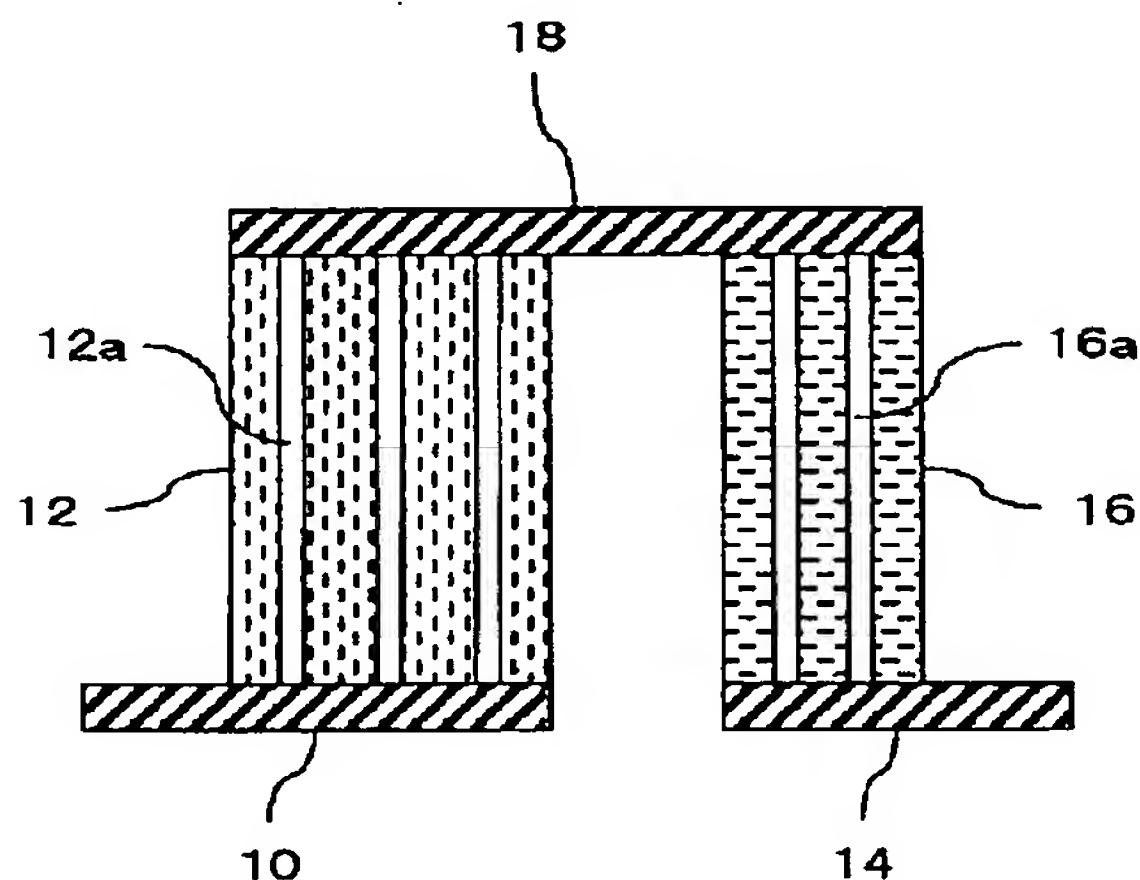
Fターム(参考) 5F052 AA06 DA10 JA10

(54)【発明の名称】 半導体素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 半導体素子の性能を向上する。

【解決手段】 P型半導体12及びN型半導体16には、細線状の領域12a、16aが形成されている。この細線状の領域12a、16aは、粒子線や電磁波の照射により、導電性が改善された領域であり、量子細線として機能する。従って、素子の性能を向上することができる。また、領域12a、16aの結晶性または不純物活性化率に傾斜を与えることもできる。特に、熱電素子に好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子線または電磁波を照射することにより結晶性あるいはキャリア濃度を空間的に変化させた半導体を含む半導体素子。

【請求項2】 請求項1に記載の半導体素子において、前記半導体は、粒子線または電磁波の照射領域の制御により結晶性あるいはキャリア濃度が周囲と異なる面状あるいは線状の領域を持つ半導体素子。

【請求項3】 請求項1に記載の半導体素子において、前記半導体は、粒子線または電磁波の照射領域の制御により結晶性あるいはキャリア濃度が空間的に傾斜している半導体素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1つに記載の半導体素子において、前記半導体は、熱電変換用の半導体材料からなる半導体素子。

【請求項5】 粒子線または電磁波を半導体に照射し、結晶性あるいはキャリア濃度を空間的に変化させることを特徴とする半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、性能が向上された半導体素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、各種の半導体素子が実現され、広く利用されているが、これら半導体素子の基本的な性能は、用いる半導体材料によって決定される。

【0003】例えば、熱電変換素子の性能は、熱電変換用の半導体材料のゼーベック係数、比抵抗、熱伝導率により決定され、熱電材料は性能指数 Z （＝（ゼーベック係数）²／（比抵抗×熱伝導率））によって評価される。

【0004】そこで、素子性能向上のためには、性能指数 Z の大きい熱電材料を用いるのがよい。このため、このような熱電材料が探索されているが、応用上十分な大きさの性能指数 Z を有する材料は未だ発見されていない。

【0005】そこで、性能指数 Z の向上を図るための構造がいくつか提案されている。

【0006】その1つは、微細構造で生じる量子効果を用いるものである。量子井戸や超格子（2次元）あるいは量子細線（1次元）などのいわゆる量子構造においては、熱電材料の性能指数 Z が向上することが理論的に予言され（L.D.Hicks and M.S.Dresselhaus, PHYSICAL REVIEW B 47,12727-12731(1993)）、それを実証する試みもなされている。

【0007】量子井戸や超格子を作製するためには、MBE（分子線エピタキシー）法、CVD法などにより、種類の異なる熱電材料を交互に積層する手法がとられる。

【0008】また、量子細線を作製するためには、エッチングやフォトリソグラフィなどの微細加工技術や、電解エッチングによる多孔質化、あるいは多孔質母材中への押し出しなどの手法がとられる。

【0009】また、特開平5-78137号公報には、電子線照射により量子サイズ効果を発現する構造を作製する方法が記載されている。この製造方法では、母材に電子線を照射し、適当な大きさを有する半導体微粒子あるいは微結晶を成長させることにより量子効果を発現する構造を作製する。

【0010】量子構造以外の性能指数 Z の向上を図る構造として、FGM（傾斜機能材料）の適用が提唱されている（傾斜構造形成による機能変換材料の開発に関する報告書（1992）、科学技術庁開発局）。このFGMによる性能指数 Z の向上について説明する。

【0011】熱電材料の性能指数 Z は、材料固有の温度依存性を示し、それにより熱電材料の最適使用温度が決まる。しかし、熱電素子は、素子両端の温度差を電力に変換したり、通電することで生じた素子両端の温度差により冷却／加熱を行う素子であり、素子内の熱電材料には温度勾配が生じる。従って、単一の熱電材料では、素子全体にわたって最適使用温度にすることはできない。このため、実際の素子性能は、最適使用温度における熱電材料の性能指数 Z を用いて算出した素子性能より劣る。

【0012】一方、熱電材料の性能指数の温度依存性は、キャリア濃度によって変化することが知られている。従って、添加不純物の濃度を変化させることにより熱電材料の最適使用温度が変化することが知られている。

【0013】そこで、素子内の温度勾配に応じて添加不純物濃度を空間的に変化させたFGM（傾斜機能構造）を有する熱電材料からなる素子を作製すれば、素子全体の熱電材料の平均的な性能指数 Z がFGMを用いない素子に優ることになる。

【0014】ここで、FGMの作製には、特性が異なる材料のハンダによる接合や特性の異なる原材料を接触させた状態でホットプレスするなどの手法がとられる。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】ここで、熱電素子は、高温端と低温端の間の距離が極端に近いと、熱電変換に寄与しない熱伝導のため性能が極端に低下してしまう。従って、高温端と低温端の間の距離は通常数100μm以上としている。

【0016】MBE法、CVD法、エッチングやフォトリソグラフィなどで、数100μmの大きさを持つ量子構造を作製することは、成膜時間や装置の状態維持だけではなく、コストの観点からも実用的でない。従って、これらの方法で、量子効果を利用する熱電素子を作製することは現実的でない。

【0017】また、電解エッチングによる多孔質化や多孔質母材中への押し出しは、容易に量子構造を作製できる手段ではあるが、形状の制御性に問題がある。さらに、多孔質材料は機械的強度に乏しく取り扱いに注意を要する。多孔質母材への押し出しでは作製した素子の強度は比較的大きいが、母材部分の素子性能への寄与がないため、素子性能の飛躍的向上は期待できない。

【0018】また、特開平5-78137号公報に記載されている、電子線照射により量子サイズ効果を発現する構造を作製する方法は、比較的容易に量子構造を作製でき、作製した構造の取り扱いも容易である。しかし、電子線の物質中における飛程が短いため、数100 μm 以上の大きさの量子構造を作製することは困難である。また、物質中における電子の飛跡は、多重クーロン散乱のためジグザグになり、飛程の揺らぎが大きい。このため、量子細線をバルク状の材料中に作製することは困難である。

【0019】次に、FGMの作製方法では、特性の異なる材料のハンダによる接合や特性の異なる原材料を接触させた状態でのホットプレスなどの手法が取られる。これらの手法では、接合面における接触抵抗が素子性能を低下させる。加えて、ハンダによる接合では、ハンダが低融点であることから、ハンダと半導体材料との間の相互拡散が問題になる。また、一般にホットプレスは、素子の使用温度より高温で処理するため、特性が異なる半導体材料間で相互拡散が起こる可能性が高い。

【0020】本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、比較的容易に製造することができ、かつ素子性能のよい半導体素子を得ることを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明は、粒子線または電磁波を照射することにより結晶性あるいはキャリア濃度を空間的に変化させた半導体を含むことを特徴とする。

【0022】本発明は、粒子線または電磁波の照射により導電率を空間的に変化させることができる。

【0023】ここで、照射によって結晶性の向上を図る場合は母材である半導体は多結晶またはアモルファスが好ましい。また、照射によって結晶性の低下を図る場合は母材である半導体は多結晶または単結晶が好ましい。さらに、照射によってキャリア濃度を変化させる場合は、母材である半導体は多結晶、アモルファス、単結晶の何れでもよい。また、上記半導体は、予め不純物を含んでいてよい。さらに、空間的な変化とは、部分的変化または全体にわたっての変動なども含む。

【0024】また、粒子線あるいは電磁波を高エネルギーにすることで、侵入深さを大きくでき、量子細線などが可能になる。粒子線の場合、1MeVより大きいことが好ましく、数MeVがさらに好ましい。電磁波の場合、対象領域の終端まで少なくとも透過しつつ吸収され

るように、半導体材料のバンドギャップによる吸収のない例えば10MV～数10MVで励起したX線、 γ 線等が用いられる。

【0025】また、バンドキャップによる吸収などで、半導体材料の吸収が大きい波長の電磁波でも、線源の強度を十分大きくすることで対象領域の終端まで透過させることができる。従って、赤外線、紫外線、可視光を用いることもできる。

【0026】また、前記半導体は、粒子線または電磁波の照射領域の制御により結晶性あるいはキャリア濃度が周囲と異なる面状あるいは線状の領域を持つことが好適である。このように、本発明は、粒子線または電磁波の照射によって、限定された領域において結晶性あるいはキャリア濃度を変化させた半導体を含むようにすることができる。この場合、かかる面状あるいは線状の領域を量子構造にできる。

【0027】また、前記半導体は、粒子線または電磁波の照射領域の制御により結晶性あるいは不純物活性化率が空間的に傾斜していることが好適である。この傾斜は階段的、漸次的またはこれらの組み合わせであってもよい。

【0028】また、前記半導体は、熱電変換用の半導体材料からなることが好適である。

【0029】半導体素子、例えば熱電変換素子においては、1次元の量子線構造や、2次元の量子井戸や超格子構造などの量子構造を形成することにより、性能の向上が図れる。一方、粒子線または電磁波を半導体に照射することで温度上昇させ、結晶性や不純物活性化率の向上を図ることができる。そこで、半導体の限られた領域（例えば線状の領域）に粒子線や電磁波を照射することで、その領域の結晶性や不純物活性化率を向上させることなどによりキャリア濃度を向上でき、この領域を例えば量子細線などの量子構造として機能させることができる。従って、この半導体により、素子性能を改善することができる。

【0030】また、キャリア濃度を向上させるためには、照射粒子中の粒子自体を不純物として用いるように構成することもできる。

【0031】また、半導体材料と照射する粒子線または電磁波またはこれらの組み合わせによっては、半導体材料がダメージを受け、照射した領域の結晶性または不純物活性化率を劣化させることができる。そこで、マスクなどを用いて、所定の領域（線状または面状）以外に粒子線または電磁波を照射することによって、照射していない領域を量子細線などの量子構造にすることができる。

【0032】また、粒子線や電磁波が半導体材料をほぼすべて貫通するようにした場合には、上述のような素子を得ることができる。

【0033】また、途中まで照射したり、貫通する量が

非常に少ない場合には、照射量を不均一にすることができ、すなわち、照射した側から奥にいくにしたがって、照射量が少なくなる。このように、照射量に傾斜をつけることにより、導電性またはキャリア濃度について照射量が多い側が大きい値となるような傾斜が付与される。この結果、FGM構造を得ることができる。また、貫通しないような粒子線または電磁波を照射して、半導体に対し部分的にダメージを与えることもできる。これによっても、導電性またはキャリア濃度に照射量が多い側が小さい値となるような傾斜を与えることができる。

【0034】なお、この傾斜機能構造の場合には、必ずしも領域を限定して照射せずに、半導体全体を対象にしてもよい。

【0035】また、本発明の半導体素子は、まず半導体材料を所定の大きさに成形してもよい。そして、この状態で、粒子線または電磁波を半導体材料に照射し、照射した領域についての性状を変化させる。この性状の変化のさせ方は、上述の通り各種のやり方がある。次に、電極を取り付けて、半導体素子の製造を終了する。

【0036】さらに、本発明に係る半導体素子の製造方法は、粒子線または電磁波を半導体に照射することにより結晶性あるいはキャリア濃度を空間的に変化させるものである。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）について、図面に基づいて説明する。

【0038】図1は、本発明に係る熱電素子の構成を示す図であり、P側電極10には、P型半導体（単結晶）12の一端が電氣的に接続されている。一方、N側電極14には、N型半導体（単結晶）16が電氣的に接続されている。そして、P型半導体12及びN型半導体16の他端は、共通電極18によって電氣的に接続されている。

【0039】そして、この熱電素子において、P型半導体12及びN型半導体16は、一様な性質ではない。すなわち、P型半導体12及びN型半導体16は、何れもその内部に、一端側から他端側にかけて複数の細線状の導電性が向上された領域（良導電性の領域）12a、16aが形成されている。従って、この領域12a、16aが実質的な電流経路となっており、量子細線として機能する。なお、面状とした場合には、量子井戸や超格子などを構成することができる。

【0040】このような熱電素子において、P側電極10を負、N側電極14を正として電圧を印加すると、電流は、N側電極14、N型半導体16の領域16a、共通電極18、P型半導体12の領域12a、P側電極10の方向に流れる。これによって、領域12a、16a中におけるキャリア（不純物）は、共通電極18側からN側電極14、P側電極10に向けて流れ、共通電極1

8側が冷却され、N側電極14及びP側電極10側が加熱される。

【0041】そして、本実施形態においては、P型半導体12及びN型半導体16における電流経路が、主に領域12a、16aという量子細線に限定されており、特性のよい熱電素子が得られる。また、P型半導体12、N型半導体16の領域12a、16a以外の領域に流れる電流も、P型半導体12、N型半導体16が熱電半導体であることから素子性能の向上に少なくとも寄与する。

【0042】次に、上述した熱電素子について、さらに具体的に説明する。まず、領域12a、16aの作製について、説明する。

【0043】領域12a、16aの形成には、非常に細く絞り込んだ電磁波のビームや粒子線を用いることができる。例えば、高エネルギーのX線、 γ 線（10MV程度以上で励起）等の高エネルギー電磁波や、高速中性子を利用することが好適である。

【0044】例えば、Si中に18MeVの陽子線を照射すると、照射面から深さ2cmの位置まで陽子が到達する。またX線、 γ 線（10MV以上で励起）、速中性子を厚さ数cmのSiに照射するとその強度は侵入深さが増すに従い緩やかに減少するが、数10%がSiを通過する。このため、数100 μ m～数cm厚の材料に上述のような陽子線、X線や γ 線を照射することで、領域12a、16aに陽子線、X線や γ 線を貫通することができる。そこで、この領域12a、16aにおける温度上昇による結晶性の改善や、不純物（ドーパント）の活性化率の向上を図ることができ、導電性やキャリア濃度を改善した領域12a、16aを形成することができる。なお、ビーム径は、レンズなどにより十分細く絞ることができる。また、領域12a、16a以外の領域をマスクにより遮蔽して、ビーム径を小さくすることもできる。

【0045】また、 π 中間子、陽子、ネオンなども数10%の相対線量が得られる。そこで、材料の厚さを適切なものとすれば、これらのビームを利用して、領域12a、16aを形成することができる。さらに、材料の厚さが非常に薄くてよい場合には、電子線（10MeV程度以上）を利用することもできる。また、十分強度の大きい赤外光、紫外光を用いることもできる。

【0046】次に、本実施形態における熱電素子の材料について、説明する。熱電素子に用いる半導体は、使用温度に応じて、適切なものが異なる。

【0047】(i) 高温（800℃程度）においては、P型半導体：SiGe（B添加）、N型半導体：SiGe（P添加）、電極：C、(ii) 中温（400℃程度）においては、P型半導体：PbTe（Sn添加）、N型半導体：PbTe（I添加）、電極：Fe、(iii) 低温（30℃程度）においては、P型半導体：Bi

、Te、(Sb添加)、N型半導体:Bi、Te、(Se、I添加)、電極:Ni、等が採用される。

【0048】また、SiC、FeSi₂、IrSb₃、Mg₃Si_{0.4}Ge_{0.6}、B₄C、SiB₄、その他の材料も利用することができる。

【0049】さらに、上述の例では、領域12a、16aに電磁波または粒子線を照射し、この部分の結晶性の向上または不純物の活性化を図った。しかし、材料の種類または照射する電磁波または粒子線の種類を変更し、これらの組み合わせを変えると、照射によって、結晶性または不純物の活性が悪化する場合もある。このような組み合わせを用いた場合には、半導体材料に、マスクを介し、領域12a、16a以外の領域に電磁波または粒子線を照射する。これによって、領域12a、16a以外の領域について、結晶性または不純物活性化率を悪化させることができ、これによって、量子細線や量子井戸、超格子を形成することができる。

【0050】ここで、上記実施形態においては、電磁波または粒子線を貫通させ、これによって実質的に均一な領域12a、16aを形成した。しかし、これら電磁波または粒子線を深さ方向に照射量(貫通量)を変化させて、領域12a、16aにおける性状に傾斜を付与することができる。

【0051】すなわち、上述のような電磁波または粒子線を照射することで、結晶化や不純物の活性化が進む領域が、限定される。これによって、実質的なキャリア濃度(この場合導電率も)が段階的に異なる等傾斜する。これにより、最適な動作温度がその部位によって異なることになり、使用温度に応じて最適なキャリア濃度になるように電磁波または粒子線を照射することで、素子性能を向上することができる。

【0052】例えば、n型PbTeにおいては、キャリア(電子)濃度を $5 \times 10^{14} \sim 7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ まで変化させることによって、最適使用温度を400K~900Kまで変化させることができる。従って、キャリア濃度が最大 $7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ となるようにIを添加し、使用時における素子高温側から電磁波や粒子線を照射することによって、高温側ほど活性化率が向上して実質的なキャリア濃度を大きくすることができる。これによって、素子性能を改善することができる。

【0053】特に、この構成では、従来のFGMのように、材料の貼り付けなどの必要がなく、基本的に1つの材料から、FGMを作製することができる。

【0054】このような傾斜機能構造は、数cm~数10cm厚の材料に、低速中性子線、低エネルギー電磁波(X線等)、荷電粒子線(α 線等)を照射することによって作製することができる。また、100 μm ~数cm厚の材料に電子線を照射することによっても傾斜機能構造を作製することができる。

【0055】さらに、上述の例では、領域12a、16

aに電磁波または粒子線を照射し、この部分の結晶性の向上または不純物の活性化を図った。しかし、材料の種類または照射する電磁波または粒子線の種類を変更し、これらの組み合わせを変えると、照射によって、結晶性または不純物の活性が悪化する場合もある。そこで、このような組み合わせを用い、領域12a、16aに電磁波または粒子線を素子使用時低温になる側から照射し、領域12a、16aの素子使用時低温になる側の結晶性または不純物活性化率を悪化させることができる。これによって、領域12a、16aについて、結晶性または不純物活性化率に傾斜を付与することができる。

【0056】ここで、この傾斜機能素子の構成では、電流を流す領域は、必ずしも細線状、薄い面状である必要はない。そこで、半導体12、16の全体に粒子線または電磁波を照射して素子を形成することも好適である。

【0057】この場合、電磁波または粒子線が材料を貫通する条件でも材料の一部をマスクする、あるいは線源の強度を部分的に変化させることで、放射線または粒子線の照射方向と垂直な向きに機能が傾斜したFGMを作製することができる。

【0058】また、図2には、半導体材料20に電磁波または粒子線を照射して、その部分の特性を変更することで、複数の面状の特性の変更された領域20a、20bを形成した例を示す。図2(A)において、例えば下側を素子低温側とし、上側を素子高温側として上述と同様の半導体素子を得ることができる。さらに、図2

(B)に示すように、90°回転した場合、上下方向に多層構造が得られる。そこで、この層状構造により熱伝導を低減することもできる。

【0059】次に、このような半導体素子を製造する場合には、まず半導体材料を所定の大きさに成形する。そして、この状態で、粒子線または電磁波を半導体材料に照射し、照射した領域についての性状を変化させる。この性状の変化のさせ方は、上述の通り各種のやり方がある。そして、電極を取り付けて、半導体素子の製造を終了する。なお、電極10、14、18の取り付けは、公知の手法による。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電磁波または粒子線の照射によって、材料の結晶性または不純物活性化率を部分的に変化させることができる。そこで、この材料を用いて高性能の熱電素子などの半導体素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

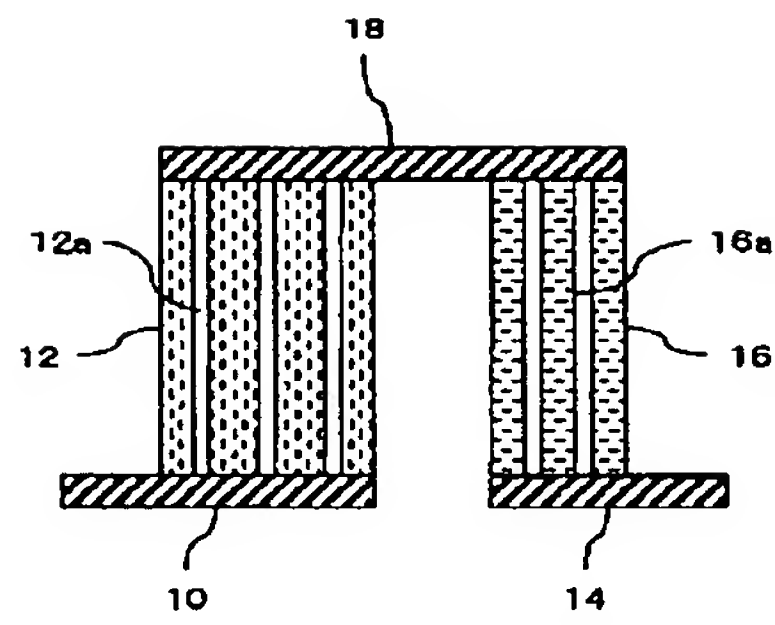
【図1】 本発明の熱電素子(半導体素子)の構成を示す図である。

【図2】 半導体素子の他の構成例を示す図である。

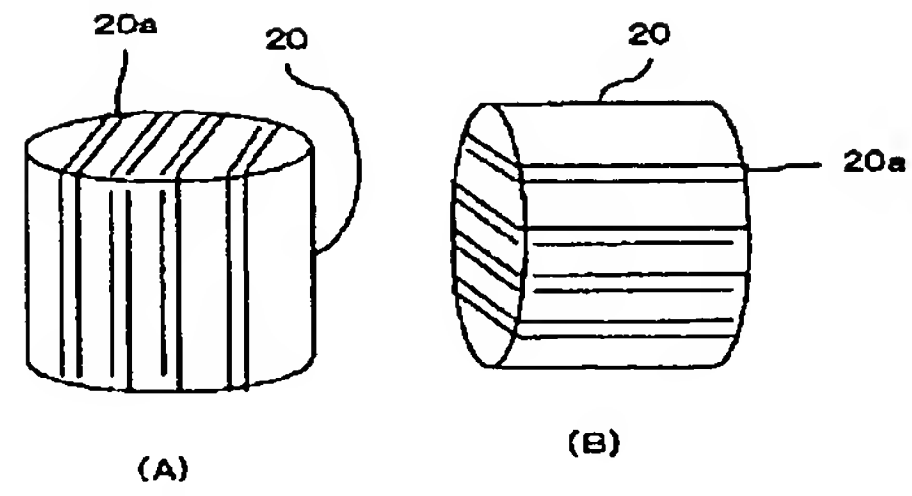
【符号の説明】

10 P側電極、12 P型半導体、14 N側電極、16 N型半導体、18 共通電極。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H01L 35/16
35/34

識別記号

FI
H01L 35/34
21/265

テーマコード(参考)

602Z